WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM



(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09B 49/00, D06P 1/30

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11716

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

11. März 1999 (11.03.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT98/00207

A1

- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1998 (01.09.98)
- (30) Prioritätsdaten:

A 1478/97

4. September 1997 (04.09.97) AT

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEREIN ZUR FÖRDERUNG DER FORSCHUNG UND EN-TWICKLUNG IN DER TEXTILWIRTSCHAFT [AT/AT]; Wichnergasse 9, A-6800 Feldkirch (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHTOLD, Thomas [AT/AT]; Angelika-Kauffmannstrasse 4, A-6850 Dombirn (AT). BURTSCHER, Eduard [AT/AT]; Stuttgarterstrasse 15, A-6700 Bludenz (AT).
- (74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT. SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

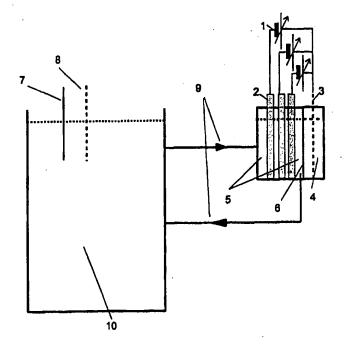
- (54) Title: PROCESS FOR REDUCING SULPHIDE DYESTUFFS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTION VON SCHWEFELFARBSTOFFEN

(57) Abstract

In a process for reducing sulphide dyestuffs by cathodic reduction, cathodic reduction occurs even when the reduction equivalent concentration exceeds 150 Ah.kg-1. Current strength at a 100 g.l-1 solid dyestuff concentration lies between 0.5 mA.cm⁻² and 5 mA.cm⁻², preferably between 0.8 mA.cm⁻² and 2 mA.cm⁻².

(57) Zusammenfassung

Verfahren Reduktion zur Schwefelfarbstoffen durch kathodische Reduktion, wobei noch bei einer über 150 Ah.kg-1 liegenden Konzentration Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt, wozu die Stromdichte bei einer Konzentration von 100 g.l-1 festem Farbstoff zwischen 0,5 mA.cm⁻² und 5 mA.cm⁻² vorzugsweise zwischen 0,8 mA.cm⁻² und 2 mA.cm⁻² liegt.



11/8/2006, EAST Version: 2.1.0.14

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

							•
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM		FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT		FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑL	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ		GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	_	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE		GN	Guinea .	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF		GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
ВС		HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	' UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY		IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA		IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CI		JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
C	-	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CI		KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI		KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
C			Korea	PL	Polen	,	
C		KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CI		ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
C		LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DI	-	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
ומ		LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
E		LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/11716 PCT/AT98/00207

Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen

Unter der Gruppe der Schwefelfarbstoffe faßt man Farbstoffe des gleichen Herstellungsprinzips und der gleichen Färbeweise zusammen. Die Schwefelfarbstoffe entstehen durch Umsetzung geeigneter organischer Substanzen mit Schwefel, Alkalisulfiden oder Alkalipolysulfiden. Die entstehenden Produkte enthalten sich wiederholende organische Strukturelemente, die über Disulfidgruppen miteinander verbunden sind. Die chemische Konstitution ist in den meisten Fällen nicht mit Sicherheit bekannt.

10

15

5

Zum Zweck des Färbens werden die Schwefelfarbstoffe unter Anwendung unterschiedlicher Reduktionsverfahren reduziert. Dabei wird ein Teil der Disulfidbrücken reduktiv gespalten (Gleichung 1), die entstehenden Produkte besitzen niedrigere molare Massen, sind in wäßriger alkalischer Lösung löslich und können zum Zwecke des Färbens eingesetzt werden, da sie auch eine Affinität zu Fasern, z.B. Cellulosefasern, aufweisen.

(1) R-S-S-R + $2e^- \leftrightarrow R$ -S⁻ + R-S⁻

(R = organischer Rest)

Da beim Färbeprozeß das den reduzierten Farbstoff enthaltende Färbebad gegen unerwünschte Oxidation des Farbstoffs durch Luft geschützt werden muß, werden stets Reduktionschemikalien zusätzlich ins Färbebad gegeben. Soll sowohl die Reduktion des Farbstoffs wie auch die Vermeidung der Luftoxidation durch Zugabe von Reduktionschemikalien erreicht werden, so sind hierzu sehr große Mengen an Reduktionsmitteln erforderlich, welche entsprechende Kosten beim Färbeprozeß wie auch bei der Beseitigung des aus der Anwendung entstehenden Färbereiabwassers verursachen. Eine teilweise Verbesserung wird beim Verfahren nach DE-OS 1 906 083 erreicht, welches die Farbstoffreduktion mit Hilfe der kathodischen Reduktion in wäßriger Lösung bei Stromdichten zwischen 5 mA.cm⁻² und 50 mA.cm⁻² empfiehlt.

30

Vermutlich aufgrund der angewendeten hohen Stromdichte muß das bekannte Verfahren wegen Wasserstoffentwicklung abgebrochen werden, wenn die Konzentration an Reduktionsäquivalenten in der Lösung irgendwo im Bereich von

WO 99/11716

2

70 - 150 Ah.kg¹ liegt. Die Lösung wäre damit zwar bereits verwendbar, würde jedoch durch den beim Färbeprozess hinzutretenden Saurstoff teilweise oxidiert. Zur Stabilisierung wird daher dem elektrochemisch reduzierten Farbstoff ein chemisches Reduktionsmittel beigegeben, das insgesamt etwa die Hälfte des gesamten Während beim Reduktionsäquivalents ausmacht. somit Verfahren nach DE-OS 1 906 083 immerhin etwa die Hälfte der chemischen Reduktionsmittel eingespart werden kann, ist dieses Verfahren bei den im Handel erhältlichen vorreduzierten Schwefelfarbstoffen, welche üblicherweise in der Färbelösung mit weiteren stabilisierenden Reduktionsmitteln versetzt werden, nicht anwendbar. Bei dem durch die Vorreduktion erzielten Gehalt an Reduktionsäquivalenten würde unverzüglich Wasserstoffentwicklung auftreten.

Während die genannte Vorveröffentlichung mit Verfahrenszeiten von mehreren Stunden rechnet und daher zur Verringerung dieser Zeit auf eine mögliche Erhöhung der angewendeten Stromstärken verweist, liegt der Erfindung die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß durch eine wesentliche Verringerung der Stromdichte an den Kathoden die elektrochemische Reduktion so weit fortgesetzt werden kann, daß auch nach der Oxidation durch den beim Färbeprozeß hinzutretenden Sauerstoff der Farbstoff noch hinreichend reduziert ist.

20

25

30

10

15

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen bis zu einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹, bezogen auf den festen Farbstoff, wobei mindestens 50 Ah.kg⁻¹ durch kathodische Reduktion elektrochemisch eingebracht werden.

Das bekannte Verfahren wird dadurch verbessert, daß bei einer über 150 Ah.kg-1 liegenden Konzentration an Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt. Die Feststellung der äquivalenten Reduktionsmittelmenge kann über potentiometrische Titration des Elektrolyten mit Jodlösung und Umrechnung über das Faraday'sche Gesetz erfolgen. Auch durch Messung der geflossenen Ladungsmenge läßt sich die nach der Elektrolyse im Katholyten vorhandene Reduktionsmittelmenge bestimmen.

WO 99/11716 PCT/AT98/00207

3

Bei Schwefelschwarz (Diresul 4G-EV fl., Sulfur Black 1, Colour Index 53185), einem typischen Vertreter der Klasse der Schwefelfarbstoffe, liegt dieser Wert bei mindestens 180 Ah.kg-1 festen Farbstoff. Liegen die Farbstoffe bereits in reduzierter Form vor, was z.B. durch chemische Zusätze bei der Herstellung des Produkts erreicht werden kann, so verringert sich die erforderliche Ladungsmenge, die zusätzlich durch kathodische Reduktion eingebracht werden muß, entsprechend. Jeder Durchschnittsfachmann ist der analytischen Untersuchung des Zustands der Lage, aus Ausgangsfarbstoffes den bereits vorliegenden Reduktionsgrad zu bestimmen und daraus die durch kathodische Reduktion noch zu erzeugende Reduktionsäquivalente so berechnen, daß insgesamt Reduktionsmitteläquivalente von mindestens 180 Ah.kg-1 festen Farbstoff im Bad vorliegen. Bei der Berechnung muß auch die Konzentration an Farbstoff im technischen Produkt berücksichtigt werden, da zahlreiche technische Handelsprodukte durch Stellmittel (z.B. Salze, Dispergiermittel) oder bei der Herstellung flüssiger Produkte entsprechend der Zubereitung nur einen bestimmten Massenanteil an festem Farbstoff enthalten.

In der Zeichnung ist eine Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Da derartige Einrichtungen bekannt sind (vgl. AT 402 946 B), reicht eine kurze Beschreibung derselben aus.

20

10

15

In der Zeichnung sind mit 1 die Stromversorgungen, mit 2 die Kathoden, mit 3 die Anode bezeichnet. Wesentlich ist die Verwendung der Kationenaustauscher-Membran 6, welche Anolyt 4 und Katholyt 5 trennt. Der Fühler 7 dient zur Potentialmessung in der Farbstofflösung, der Fühler 8 zur Temperaturmessung. Der Behälter 10 bildet das Katholytreservoir, in welchem auch der Färbevorgang ablaufen kann. Reduziert wird der Katholyt durch die Zirkulation im Kreislauf 9.

Anschließend werden zwei Anwendungsbeispiele beschrieben, welche mit der dargestellten Einrichtung durchgeführt wurden.

30

25

Anwendungsbeispiel 1

In einer durch eine Kationenaustauscher-Membran geteilten Mehrkathodenzelle nach AT-Patent 402.946 wird eine Dispersion von 200 ml.l⁻¹ Diresul 4G-EV fl. (ca. 40-50% ige Dispersion von Sulfur Black 1, Colour Index 53185), 4 ml.l⁻¹ Natronlauge 50%ig, und 2 ml.l⁻¹ Netzmittel bei 40-50°C elektrolysiert. Als Anolyt wird Natronlauge (40 g.l⁻¹ NaOH) verwendet. Die Elektrolyse wird 40 min bei einer kathodischen Stromdichte von 0.6-0,7 mA.cm⁻² elektrolysiert und anschließend 130 min bei einer Stromdichte von 1 mA.cm⁻² reduziert. Der nach der Elektrolyse durch Titration feststellbare Gehalt an Reduktionsäquivalenten ist dabei bei 0,83 mol.l⁻¹ angelangt, was einer Ladungsmenge von 222 Ah pro kg Farbstoff entspricht. Die so hergestellte Lösung kann ohne weitere Zusätze zu Färbezwecken verwendet werden.

Anwendungsbeispiel 2

Eine Lösung von 20 ml.I-1 Diresul RDT fl. (ca. 40-50%ige Lösung von Leuco Sulfur Black 1) wird in Gegenwart von 20 g.I-1 Na₂SO₄ wasserfrei bei pH 12 und Raumtemperatur in einer Anlage entsprechend Anwendungsbeispiel 1 elektrolysiert. Als Anolyt wird wiederum Natroniauge (40 g.I-1 NaOH) verwendet. Die Lösung des reduzierten Farbstoffs weist am Beginn der Elektrolyse bei der jodometrischen Titration einen Gehalt an Reduktionsäquivalenten von 0,075 mol.I-1 auf. Die kathodische Reduktion wird entsprechend dem niedrigen Gehalt an Farbstoff im Katholyt bei einer Stromdichte von 0,26 mA.cm-2 durchgeführt. Die Elektrolyse wird bei einem analytisch festgestellten Gehalt von 0,125 mol.I-1 beendet. Die Lösung enthält nun einen Gehalt an Reduktionsäquivalenten von 335 Ah bezogen auf 1 kg festen Farbstoff. Die so hergestellte Lösung des Farbstoffs kann direkt zum Färben verwendet werden.

Durch die beschriebene Erfindung ist es möglich, Schwefelfarbstoffe ohne jegliche Verwendung von chemischen Reduktionsmitteln so weit zu reduzieren, daß auch die beim Färbevorgang erfolgende Oxidation bereits berücksichtigt ist. Außerdem ermöglicht es erst die Erfindung, chemisch bereits vorreduzierte Schwefelfarbstoffe elektrochemisch noch weiter zu behandeln und dadurch die insgesamt benötigte Menge an Chemikalien zu verringern.

5

Patentansprüche

- Verfahren zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen bis zu einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹ bezogen auf den festen Farbstoff, wobei mindestens 50 Ah.kg⁻¹ durch kathodische Reduktion elektrochemisch eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer über 150 Ah.kg⁻¹ liegenden Konzentration an Reduktionsäquivalenten kathodische Reduktion erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer über 180 Ah.kg⁻¹ liegenden Konzentration kathodische Reduktion erfolgt.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70% der Reduktionsäquivalente elektrochemisch eingebracht werden.

15

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen die gesamten Reduktionsäquivalente elektrochemisch eingebracht werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte bei einer Konzentration von 100 g.l⁻¹ festen Farbstoffs zwischen 0,5 mA.cm⁻² und 5 mA.cm⁻² vorzugsweise zwischen 0,8 mA.cm⁻² und 2 mA.cm⁻² liegt.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Elektrolysezelle eine dreidimensionale Elektrode als Kathode enthält.

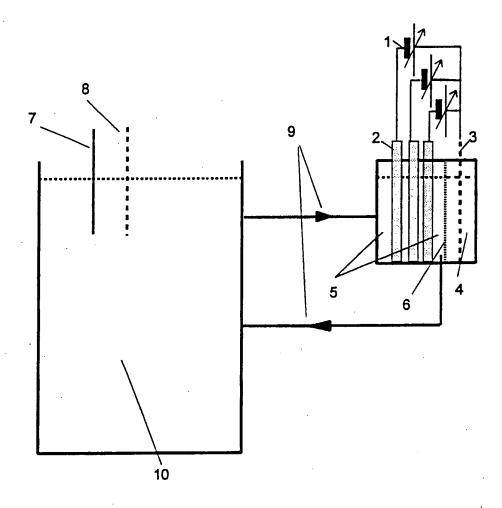
25

 Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Elektrolysezelle mehrere Kathoden enthält, die auf unterschiedlichem Potential gegenüber einer gemeinsamen Anode betrieben werden.

30

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katholyt zwischen 10 g.l⁻¹ und 500 g.l⁻¹ Farbstoff enthält.

- Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundelektrolyt eine Lösung eines Alkalisalzes oder eines Alkalihydroxids verwendet wird.
- 5 10. Reduzierter Schwefelfarbstoff mit einer in der Lösung analytisch feststellbaren Konzentration an Reduktionsäquivalenten von mindestens 150 Ah.kg⁻¹ bezogen auf den festen Farbstoff, hergestellt insbesondere nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 9, dadurch gekennzeichnet, daß der reduzierte Farbstoff weniger als 50 Ah.kg⁻¹ auf chemische Reduktionsmittel zurückgehende Reduktionsmitteläquivalente enthält.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten nal Application No PCT/AT 98/00207

A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C09B49/00 D06P1/30		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC	
B. FIELDS			
Minimum doe IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classifical CO9B DO6P	tion symbols)	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that $$	such documents are inclu	ded in the fields searched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data b	ase and. where practical,	search terms used)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
А	DE 19 06 083 A (CASSELLA FARBWER AG) 13 August 1970 cited in the application	1-9	
Х	see page 1, line 1 - page 3, par see page 3, paragraph 4; example		10
Α	WO 90 15182 A (VEREIN ZUR FÖRDER FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG IN TEXTILWIRTSCH.) 13 December 1990 see page 1, line 1 - page 9, lin)	1-9
Х	see example of use 2, 5		10
Funt	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in annex.
"A" docume consider of filing de "L" docume which citation docume other n"P" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another no rother special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	or priority date and cited to understand invention "X" document of partical cannot be consider involve an invention "Y" document of partical cannot be considered document is combined to combine the art.	lished after the international filing date d not in conflict with the application but d the principle or theory underlying the ular relevance; the claimed invention red novel or cannot be considered to re step when the document is taken alone ular relevance; the claimed invention red to involve an inventive step when the internet with one or more other such docupination being obvious to a person skilled of the same patent family
	actual completion of the International search 1 December 1998	Date of mailing of 30/12/1	the international search report
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer KETTERE	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

....ormation on:patent family: members

Interr 1al Application No PCT/AT 98/00207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 1906083 A	13-08-1970	CH 494264 A FR 2037358 A GB 1262062 A NL 7001064 A US 3640803 A	31-07-1970 31-12-1970 02-02-1972 11-08-1970 08-02-1972	
WO 9015182 A	13-12-1990	AT 398316 B AT 132989 A DE 59005612 D EP 0426832 A ES 2054358 T US 5244549 A	25-11-1994 15-03-1994 09-06-1994 15-05-1991 01-08-1994 14-09-1993	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr lales Aktenzeicher PCT/AT 98/00207

	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C09B49/00 D06P1/30		·
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	·
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C09B D06P	NO)	
	•		
Recherchie	ne aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
	·		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank, und evtl. verwendete S	Suchbeantle)
	·		
CALENTE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowert erforderlich unter Angabe	ger in Retracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	g, o control distribution	der in derident kommonden Felie	Desi. Anapidentis.
Α	DE 19 06 083 A (CASSELLA FARBWERK	E MAINKUR	1-9
	AG) 13. August 1970		
	in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 – Seite 3,	Abanta 2	
χ	siehe Seite 3, Absatz 4; Beispiel		10
A	WO 90 15182 A (VEREIN ZUR FÖRDERU FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG IN	ING DER	1-9
	TEXTILWIRTSCH.) 13. Dezember 1990)	
	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 9,		
Х	siehe Anwendungsbeispiele 2,5		10
		i	
	·		
	,	•	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
1	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	
"A" Veröffe aber n	ntlichung, die den allgemeinen Stand-der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Edindung zuggundeliggenden Brigging	zum Verständnis des der
	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist	Erlindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	
echair	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- een zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentlic	hung nicht als neu oder auf
ander soil oc	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk	tung; die beanspruchte Erfindung
	intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen
"P" Veröffe	lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach leanspruchten Prioritätsdatum veröffantlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann **& Veröffentlichung, die Mitglied derselben	naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
	1 Danishau 1000	00/100/1000	
$\lfloor \frac{1}{2} \rfloor$	1. Dezember 1998	30/12/1998	
Name und I	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tal (+31-70) 304-2040 Tx 31 651 epo pl		·
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	KETTERER, M	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/AT 98/00207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
DE 1906083	Α .	13-08-1970	CH FR GB NL US	494264 2037358 1262062 7001064 3640803	A A A	31-07-1970 31-12-1970 02-02-1972 11-08-1970 08-02-1972
WO 9015182	A	13-12-1990	AT AT DE EP ES US	398316 132989 59005612 0426832 2054358 5244549	A D A T	25-11-1994 15-03-1994 09-06-1994 15-05-1991 01-08-1994 14-09-1993

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfemilie)(Juli 1992)